

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-311735

(43)公開日 平成4年(1992)11月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 7/04	D	7258-4F		
B 05 D 5/12	C	8616-4D		
B 32 B 7/02	104	7188-4F		
27/08		7258-4F		
C 08 K 5/55	KCE	7167-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-77792	(71)出願人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日 平成3年(1991)4月10日	(72)発明者 久世 勝朗 大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式 会社総合研究所内 (72)発明者 多保田 規 大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式 会社総合研究所内 (74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 積層フィルム

(57)【要約】

【目的】 従来よりも帯電防止性に優れた積層フィルム
を提供する。

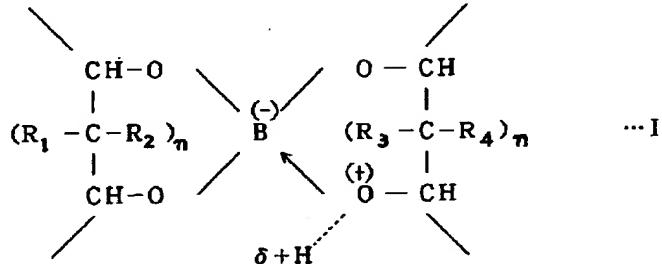
【構成】 熟可塑性樹脂よりなるフィルムの少なくとも
一方の面に、塩基性空素原子を1個有する非イオン性化
合物と特定構造の半極性有機ホウ素化合物とを反応させ
て得られる電荷移動型結合体からなる帯電防止剤を含む
層が形成された、積層フィルム。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂よりなるフィルムの少なくとも一方の面に、塩基性空素を1個有する非イオン性化合物と、分子中に下記の一般式Iで表わされる原子団を*



(ここで、 R_1 および R_2 、 R_3 および R_4 は、それらがともに水素、メチル基、メトキシメチル基もしくはエトキシメチル基であるか、または一方がメトキシ基もしくはエトキシ基であるときに他方が水素であるか、または一方がメチル基であるときに他方がメトキシメチル基もしくはエトキシメチル基であるか、または一方がエチル基であるときに他方が水素、メトキシメチル基もしくはエトキシメチル基であり、 n は0または1である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、熱可塑性樹脂よりなる積層フィルムに関するものであり、さらに詳細には、帯電防止性に優れた積層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来より、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂よりなるフィルム、特に配向されたポリプロピレン、ポリエスチル、およびポリアミド等のフィルムは、優れた力学的性質や耐熱性、透明性などを有しており、広く包装材料として用いられている。

【0003】しかしながら、これらのフィルムは、樹脂自体が絶縁体であるので、静電気による帶電を受けやすいという欠点を有している。

【0004】従来より、これらのフィルムに対し、種々の方法で帯電防止性を付与する工夫がなされてきた。たゞ

* 1個有する半極性化合物とを反応させて得られる電荷移動型結合体からなる帯電防止剤を含む層が形成されることを特徴とする、積層フィルム。

【化1】

※とえば、帯電防止性を有する界面活性剤、イオン性の化合物、金属粉または金属酸化物等よりなる導電性の物質等を、フィルム組成物中に練込んだり、塗剤中に配合してフィルム表面に塗布したりする方法が取られていた。しかしながら、帯電防止剤として界面活性剤およびイオン性の化合物を用いる方法は、低い温度の下で、帯電防止性が低下するという問題があった。一方、導電性の物質を用いる方法は、低い温度の環境下でも帯電防止性が低下するという問題はないが、帯電防止性を付与するためには、多量の導電性物質を添加する必要があり、透明性が低下するという問題があった。また、このような導電性物質は高価であるという問題も有していた。

【0005】したがって、従来より帯電防止性の優れた熱可塑性フィルムの開発が要望されていた。

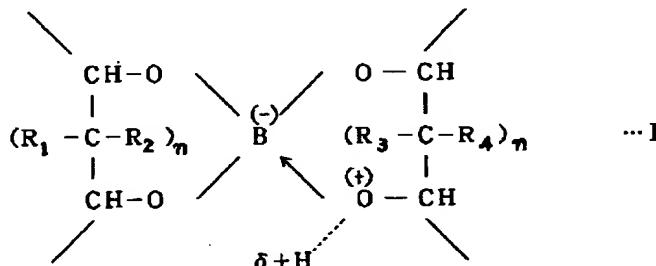
【0006】この発明の目的は、このような従来の要望を満足すべく、帯電防止性に優れた熱可塑性フィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明の積層フィルムは、熱可塑性樹脂よりなるフィルムの少なくとも一方の面に、塩基性空素を1個有する非イオン性化合物と、分子中に下記の一般式Iで表わされる原子団を1個有する半極性化合物とを反応させて得られる電荷移動型結合体からなる帯電防止剤を含む層が形成されていることを特徴としている。

【0008】

【化2】



【0009】(ここで、 R_1 および R_2 、 R_3 および R_4 は、それらがともに水素、メチル基、メトキシメチル基もしくはエトキシメチル基であるか、または一方が

メトキシ基もしくはエトキシ基であるときに他方が水素であるか、または一方がメチル基であるときに他方がメトキシメチル基もしくはエトキシメチル基であるか、ま

たは一方がエチル基であるときに他方が水素、メトキシメチル基もしくはエトキシメチル基であり、 n は0または1である。)

【0010】この発明において用いられる熱可塑性フィルムは、透明なフィルム形成能を有する熱可塑性樹脂であれば、特に制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン2, 6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびそれらの共重合体などに代表されるポリエステル系樹脂、ポリオキシメチレンに代表されるポリエーテル系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-66、ポリメタキシリレンアジバミドなどに代表されるポリアミド系樹脂、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルおよびそれらの共重合体に代表されるビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などならびにセロファン、アセテートなどに代表されるセルロース系樹脂、さらにはポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルfonyl、ポリスルfonyl、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、フッ素含有重合体、その他の多くの樹脂の単体、共重合体、混合体、および積層体からなる、未延伸あるいは一軸または直交する二軸方向に延伸された配向フィルムなどを挙げることができる。

【0011】基材フィルムとしては、耐熱寸法変化および機械的強度、さらには成型性および経済性などの面から、二軸延伸されたポリプロピレン、ポリエステル、およびポリアミドなどのフィルムが好適である。

【0012】フィルムの厚みは特に限定はされないが、通常は1~250μmであり、包装材料としては3~50μmが特に好ましい。

【0013】基材フィルムは、単体であっても複合された多層フィルムであってもよく、多層フィルムにおける複合方法および層の数などは任意である。

【0014】この発明において、用いられる、塩基性空素を1個有する非イオン性化合物としては、たとえば、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルニジ(ヒドロキシエチル)アミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルモルホリン、エチルモルホリン、ピリジン、ピコリン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)ラウリルアミン、N,N-ジ(ポリオキシエチレン)ラウリルアミン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)ステアリルアミン、N,N-ジ(ポリオキシエチレン)ステアリルアミン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)オレイルアミン、N,N-ジ(ポリオキシエチレン)オレイルアミン、ジアリルアミン、ジアリルニヒドロキシエチルアミン

ン、ジアリルニヒドロキシプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアクリラート、ジメチルアミノエチルメタクリラート、ジエチルアミノエチルアクリラート、ジエチルアミノエチルメタクリラート、ジメチルアミノプロピルアクラミド、ジメチルアミノプロピルメタクラミド、ジエチルアミノプロピルアクラミド、ジエチルアミノプロピルメタクラミド、ジメチルアミノエチルステアラート、ジメチルアミノプロピルステアラミド、ジエチルアミノエチルステアラート、ジエチルアミノプロピルステアラミド、トリエタノールアミンモノステアラート、トリエタノールアミンジステアラート、トリエタノールアミントリステアラート、ジ(ステアラミドプロピル)アミン、ジ(ステアラミドプロピル)ニメチルアミン、ビニルビリジン、およびジメチルアミノメチルスチレン等の1級、2級および3級アミン類が挙げられる。

【0015】一方一般式 I で表わされる原子団を 1 個有する半極性化合物としては、油化學、第 29 卷、第 12 号、893～900 頁（1980 年）で示された、2～3 個の隣接ヒドロキシル基もしくは α 位、 γ 位の位置関

20 級で相対する2個のヒドロキシル基を有する多価アルコール残基からなる2:1型ポリオールポラート類のジ(グリセリン)ポラートおよびその1価カルボン酸エステル、ジ(カテコール)ポラート、ジ(1,2-プロピレングリコール)ポラート、ジ(1,3-プロピレングリコール)ポラート、ジ(1,3-ブチレングリコール)ポラート、ジ(2-メチル-2,4-ペンタンジオール)ポラート、ジ(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール)ポラート、ジ(2-エチル-1,

3 - ヘキサンジオール) ボラート、ジ (2 - メトキシ -
 30 1, 3 - プロピレングリコール) ボラート、ジ (2 - エトキシ - 1, 3 - プロピレングリコール) ボラート、ジ
 (2 - メチル - 2 - メトキシメチル - 1, 3 - プロピレングリコール) ボラート、ジ (2 - メチル - 2 - エトキ
 シメチル - 1, 3 - プロピレングリコール) ボラート、ジ (2 - エチル - 2 - メトキシメチル - 1, 3 - プロピ
 レングリコール) ボラート、ジ (2 - エチル - 2 - エトキシメチル - 1, 3 - プロピレングリコール) ボラ
 ト、ジ {2, 2 - ジ (メトキシメチル) - 1, 3 - プロピレングリコール} ボラート、およびジ {2, 2 - ジ
 40 (エトキシメチル) - 1, 3 - プロピレングリコール} ボラート等のホウ酸エステル類が挙げられる。

【0016】この発明に用いられる帶電防止剤の重荷移動型結合体は、上述の非イオン性化合物と半極性化合物とを、常圧下、20～200℃、好ましくは50～150℃で、両成分を1：1（モル比）で接触させることにより製造することができる。この際、アルコール、エーテルまたはケトンなどの極性溶媒を添加すると、より容易に反応を行なうことができる。

【0017】この発明において用いる帯電防止剤は、1
50 種類のものを単独で用いてもよいし、1種類以上を併用

してもよい。また、従来公知の他の帯電防止剤を併用してもよい。さらに、溶媒に可溶な有機ポリマーまたは分散する有機ポリマーからなるバインダー樹脂を混合して積層させてもよい。また、必要に応じて、着色剤、耐ブロッキング剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、無機または有機微粒子からなる滑剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0018】複数の成分を混合して積層する場合の混合のための手段としては、たとえば、高速攪拌法、高圧分散法、超音波分散法などの公知の方法を任意に使用することができ、特に限定されるものではない。また、これらの方法を組合せてもよい。

【0019】この発明において、帯電防止剤または帯電防止剤を含む組成物を基材フィルム表面上に積層する方法としては、特に限定はないが、溶液または分散液を基材フィルム表面に塗布するコーティング方法が特に好適である。すなわち、基材フィルム表面上に塗布した後、乾燥および／または熱処理する方法が好ましい。

【0020】コーティング方法としては、グラビアおよびリバースなどのロールコーティング法、ドクターナイフ法およびエアーナイフ、ノズルコーティング法などの通常の方法を用いることができる。また、スプレー法により塗布してもよい。

【0021】帯電防止剤または帯電防止剤を含む組成物の塗布は、フィルムの表面に行なってもよいし、たとえ

ば、二軸延伸フィルムの場合であれば、フィルム製造過程すなわち、キャスト原反あるいは一軸延伸後に塗布し、その後に延伸処理を行なってもよい。

【0022】このような方法で積層される帯電防止剤を含む層の厚みは、特に限定はないが、1μm以下が好ましい。

【0023】この発明において、帯電防止剤の塗布による積層は、一方の面のみであってもよいし、両方の面であってもよい。しかしながら、この発明の特徴は、フィルムの一方面のみに塗布しても、反対側の面も帯電防止性が付与されるという特徴を有している。したがって、一方面のみの塗布でも、両方の面を帯電防止することができる。

【0024】この発明において、帯電防止剤を一方の面のみに塗布し、反対側の面も帯電防止させるためには、塗布層内に帯電防止剤の分子が適度に配向して存在することが必要である。この帯電防止剤分子の配向を制御するためには、塗布したフィルムやシートを熱処理するとか、あるいはコロナ放電処理するなどの手段をとることが好ましい。

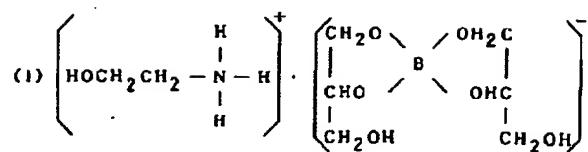
【0025】表1および表2は、この発明において用いられる帯電防止剤となり得る電荷移動型結合体の例を示している。

【0026】

【表1】

(5)

7



8

$$(2) \left[\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{N}-\text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]^+ \cdot \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right] \xrightarrow{\text{B}} \left[\begin{array}{c} \text{OH}_2\text{C} \\ | \\ \text{OHC} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]$$

$$(3) \left[\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \\ | \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N} - \text{H} \\ | \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \end{array} \right]^+ \cdot \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right] \text{B} \left[\begin{array}{c} \text{OH}_2\text{C} \\ | \\ \text{OHC} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]$$

$$(4) \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{N} \\ | \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_L \text{H} \\ | \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_M \text{H} \end{array} \right\}.$$

【0027】

【表2】

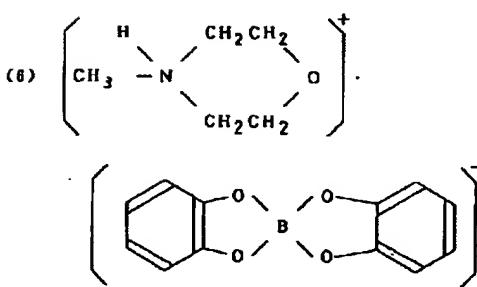
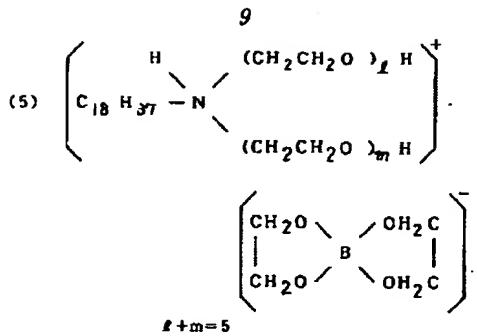
10

*【0028】

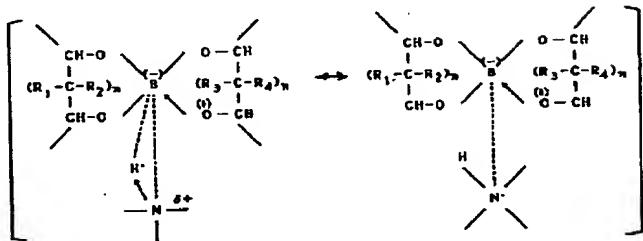
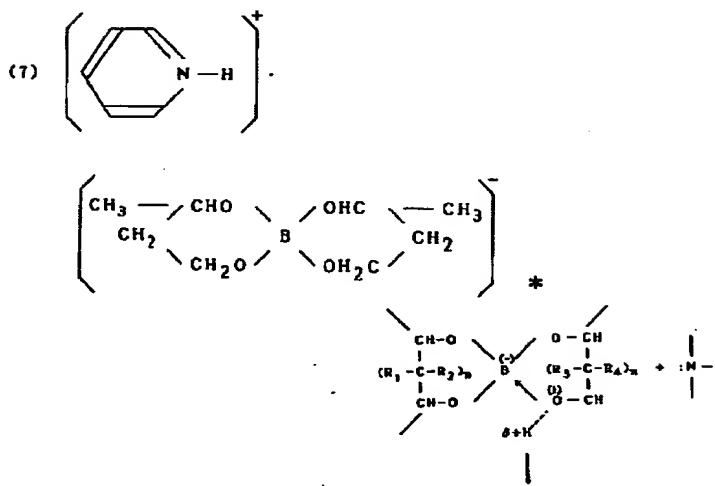
【作用】この発明において用いられる帯電防止剤となり得る電荷移動結合体が優れた帯電防止効果を表わす作用機構は、下記の【化3】の反応式のように、半極性化合物の半極性結合の部分と塩基性窒素とが結合することによって、イオン対を形成し、このときに生じた酸性プロトンがホウ素側と窒素側の両方に結合性を残す形で移動するため、共鳴構造を呈し、それと接触している絶縁体材料中で複数の電子の動きをもたらして、フェルミ準位を与え、半導体型の電気特性を示すものへと転換され得る原動力になっているものと考えられる。

【0029】

【化3】



20



【0030】

【実施例】次にこの発明の実施例および比較例を示す。

【0031】実施例および比較例において用いられる評価方法について以下説明する。

【0032】(1) 表面固有抵抗

タケダ理研社製固有抵抗測定器で印加電圧500V, 2~50用い、荷重500g f, 23°C~50%RHで測定し

3°C, 50%RHの条件下で測定した。

【0033】(2) 摩擦帶電性

株式会社興亜商会製の京大化研式ロータリスタチックテスター(RST-201)を用い、JIS-L-1094に準拠して測定した。摩擦体としては、ステンレス板を

11

た。

【0034】1分間摩擦した直後の飽和電圧(V_1)と30秒経過後の帶電圧(V_2)を測定し、減衰率(D)を下記の式で算出した。

【0035】

【数1】

$$D (\%) = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \times 100$$

【0036】(3) 強制帶電圧

宍戸商会製のスタチックオネストメータ(商標名)を用い、23℃, 50%RHの雰囲気下で、試料上2cmの高さにある放電電極に10kVの電圧をかけ、フィルムに帶電させ、1分後に放電を中止した。

【0037】試料上2cmの位置にある電位計で試料の帶電量を測定した。放電中止直後の帶電量(V_1)および30秒後の帶電量(V_2)測定し、減衰率(D)を下記の式で算出した。

【0038】

【数2】

$$D (\%) = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \times 100$$

12

* 【0039】実施例1~7

コロナ放電処理された12μmの二軸延伸ポリエスチルフィルム(東洋紡績製E5100)のコロナ放電処理面に、表1および表2に示した帶電防止剤1~7を水-イソプロパノール混合溶液に溶解し、この溶液を乾燥後の厚みが0.5μmとなるように塗布し、130℃で30秒間乾燥し、さらに、塗布フィルムの塗布面にコロナ処理を施すことにより、ポリエスチルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表3に示す。

10 【0040】比較例1

上記の実施例1~7において用いた、帶電防止剤を塗布する前のフィルムを比較例1とし、その特性を表3に示す。

【0041】比較例2

帶電防止剤としてスルホン酸ナトリウム塩よりなる市販のアニオン系帶電防止剤を用い、実施例1と同様にして得たフィルムの特性を表3に示す。

【0042】

【表3】

*

帶電防止剤の種類	表面固有抵抗(Ω/)	塗布面のフィルム特性				塗布面と反対側の面のフィルム特性					
		摩擦帶電性		強制帶電性		表面固有抵抗(Ω/)	摩擦帶電性		強制帶電性		
		飽和帶電圧(V)	減衰率(%)	飽和帶電圧(V)	減衰率(%)		飽和帶電圧(V)	減衰率(%)	飽和帶電圧(V)	減衰率(%)	
実施例1	1	4.3 × 10 ⁷	0	—	0	—	>10 ¹⁵	0	—	100	100
実施例2	2	2.5 × 10 ⁸	0	—	0	—	>10 ¹⁵	0	—	200	90
実施例3	3	5.0 × 10 ⁸	0	—	0	—	>10 ¹⁵	0	—	50	100
実施例4	4	1.5 × 10 ⁹	0	—	0	—	>10 ¹⁵	0	—	100	100
実施例5	5	5.0 × 10 ⁹	0	—	0	—	>10 ¹⁵	0	—	150	100
実施例6	6	1.8 × 10 ¹⁰	0	—	700	100	>10 ¹⁵	0	—	500	90
実施例7	7	3.2 × 10 ¹¹	50	95	1000	90	>10 ¹⁵	100	90	1000	70
比較例1	—	>10 ¹⁵	100	0.8	4100	2	>10 ¹⁵	1000	0.6	4000	0
比較例2	市販品	9.3 × 10 ⁹	108	27	2000	85	>10 ¹⁵	1000	0.6	4000	0

【0043】表3の結果から明らかなように、この発明に従う実施例1~7の塗布フィルムは、いずれもが、優れた帶電防止性を有している。またこれらの実施例の塗布フィルムは、塗布した面と反対側の面においても、帶電防止性を有しており、片面の塗布のみで塗布フィルムの全体に帶電防止性を付与できるという極めて興味ある特性を有している。塗布面と反対側の面の表面固有抵抗は、通常のポリエスチルフィルムと同様のレベルなのであるが、摩擦帶電性および強制帶電性は塗布面とほぼ同

じレベルに達している。

【0044】比較例2の従来の帶電防止性を用いたものは、塗布面においてやや効果が認められるものの、塗布面と反対側の面においてはまったく帶電防止の効果が認められない。

【0045】実施例8~10

表1に示す帶電防止剤1, 3および4を用い、それぞれの帶電防止剤と分散型ポリエスチルバインダー樹脂(東洋紡績製バイロナール樹脂)とを、重量比で2:8

13

の割合で混合し、この溶液を実施例1と同様にして塗布し、さらに塗布フィルムの塗布面をコロナ放電処理することにより得たフィルムの特性を表4に示す。

【0046】比較例3

実施例8～10において、帯電防止剤を用いずに、バイロナール樹脂のみを塗布して得られた塗布フィルムの特性を表4に示す。

【0047】表4の結果から明らかなように、この発明に従う帯電防止剤を塗布した実施例8～10の塗布フィルムはいずれも優れた帯電防止性を有している。

【0048】実施例11～13

2.5 μmの厚みの二軸延伸ポリプロピレンフィルム(東*

14

*洋紡績製バイレンフィルムP2601)に、表1の帯電防止剤3、4および5の水-イソプロパノール溶液を塗布し、100°Cで60秒間乾燥した後、塗布面にコロナ放電処理を施し、帯電防止剤を塗布したポリプロピレンフィルムを得た。塗布の厚みは乾燥後0.5 μmであった。得られた塗布フィルムの特性を表4に示す。

【0049】比較例4

実施例11～13で用いた二軸延伸ポリプロピレンフィルムに帯電防止剤を塗布しないものを比較例4とし、この比較例4のフィルム特性を表4に示した。

【0050】

【表4】

帯電防止剤の種類	塗布面の 抵抗 (Ω)	塗布面のフィルム特性				塗布面と反対側の面のフィルム特性			
		摩擦帶電性		強制帶電性		摩擦帶電性		強制帶電性	
		飽和帶電圧 (V)	減衰率 (%)	飽和帶電圧 (V)	減衰率 (%)	飽和帶電圧 (V)	減衰率 (%)	飽和帶電圧 (V)	減衰率 (%)
実施例8	1	3.8 × 10 ¹⁰	0	—	500	100	>10 ¹⁵	0	—
実施例9	3	3.0 × 10 ¹⁰	0	—	700	95	>10 ¹⁵	0	—
実施例10	4	1.2 × 10 ¹¹	50	97	1000	80	>10 ¹⁵	0	—
比較例3	—	>10 ¹⁵	1000	0.7	4100	2	>10 ¹⁵	1000	0.6
実施例11	3	4.5 × 10 ⁷	0	—	0	—	>10 ¹⁵	0	—
実施例12	4	1.0 × 10 ⁸	0	—	0	—	>10 ¹⁵	0	—
実施例13	5	5.0 × 10 ¹	0	—	0	—	>10 ¹⁵	0	—
比較例4	—	>10 ¹⁵	1300	0	4400	0	>10 ¹⁵	1250	0
								4300	0

【0051】表4の結果から明らかなように、この発明に従う実施例11～13の塗布フィルムは、いずれも優れた帯電防止性を有している。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、この発明に従う積層フィルムは、従来の帯電防止剤を塗布したフィルムに

はない優れた特性を有している。このため、この発明に従う積層フィルムは、各種包装用フィルム、オーバヘッドプロジェクターフィルムおよび磁気記録用ベースフィルムなどの情報記録用ベースフィルム、写真フィルムおよびトレーシングフィルムなどの各種製版用途等に広く好適に使用できるものである。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C09K 3/16

111

6917-4H